Chapitre 16

Les appareils de fluorescence X portable

Enrique Vega
LAPA LMC IRAMAT UMR5060 CNRS et SIS2M UMR3299 CEA/CNRS,
CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex

16.1 Introduction

L'utilisation des analyseurs portables de fluorescence X (pXRF) est courante dans le domaine industriel, notamment en ce qui concerne la prospection minière ou le diagnostic environnemental dans le cadre par exemple de la pollution des sols. Dans le contexte des études archéologiques ces appareils ont pris récemment un essor remarquable. En témoignent les nombreuses publications reposant sur cette technique d'abord beaucoup employée dans les recherches de provenance liées aux obsidiennes [1]. Les applications se sont peu à peu étendues à d'autres matériaux comme les céramiques, les silex, les pierres de construction ou les sols archéologiques [2-4]. Cet engouement s'explique par les avantages évidents qu'offre la pXRF par rapport à des techniques d'analyses en laboratoire. L'un de ces avantages est de permettre d'opérer directement sur site (un chantier de fouille ou un musée par exemple) avec une logistique relativement restreinte. L'autre avantage non négligeable est la possibilité de mener un grand nombre d'analyses de composition chimique grâce à des temps de comptage courts (de l'ordre de quelques minutes), sur des échantillons ne nécessitant qu'une préparation sommaire, et accéder ainsi à une information de type statistique.

Toutefois, il est important de ne pas sous-estimer les limites de la technique. Ainsi, une partie importante de la littérature est consacrée aux aspects méthodologiques inhérents à la pXRF [5-8]. Pour que cette technique puisse produire des résultats satisfaisants, en particulier lorsqu'il s'agit d'accéder à une information quantitative, il est nécessaire de respecter certaines conditions d'utilisation (propres à toute analyse X) en s'appuyant sur un protocole opératoire spécifique. Une conséquence de ces limites est le caractère très relatif de l'aspect « non invasif » que cette technique est supposée comporter (et qui est souvent un des premiers avantages mis en avant).

16.2 L'appareillage et ses spécificités

Un analyseur portable comprend habituellement trois éléments. D'une part la source de l'émission X qui va sonder la matière : jadis constituée d'un élément radioactif, elle est maintenant générée par un tube de rayons X à basse tension (souvent composé d'une anticathode en or ou en argent). D'autre part un détecteur de photons pour collecter le signal issu de l'interaction des rayons X incidents et du matériau analysé. L'évolution technologique a permis la miniaturisation des détecteurs SDD (*Silicon Drift Detector*) de haute résolution grâce en particulier au système de refroidissement par effet Peltier. Enfin, la miniaturisation concerne aussi l'électronique embarquée nécessaire pour gérer l'acquisition et le traitement des spectres. La plupart des constructeurs proposent des instruments dont le poids n'excède pas 3 kg, et le tout est conçu pour pouvoir fonctionner sur batterie. La majorité des appareils dispose d'un étalon interne (du tungstène par exemple) qui permet de procéder à une calibration du détecteur en énergie. Les résultats sont affichés en temps réel sur un écran tactile, ou sur un ordinateur doté d'une interface idoine qui permet aussi d'agir à distance sur le spectromètre.

Les fournisseurs proposent des procédures (algorithmes de quantification et filtres correspondants à différentes gammes énergétiques) en fonction des besoins analytiques de l'opérateur. En mode standard un grand nombre d'éléments sont accessibles à l'analyse, moyennant une bonne indication de la matrice analysée (différentes classes de matériaux sont proposés : minerais, alliages, sols...). Cependant, le seuil de détection dépend fortement de l'environnement chimique de l'élément considéré. Il peut être de l'ordre de quelques dizaines de ppm dans le meilleur des cas.

Le corolaire du caractère portable de la pXRF concerne deux aspects fondamentaux que l'on retrouve pour toute analyse X : d'une part la géométrie de détection est moins précise que pour un instrument de laboratoire, d'autre part la détection n'est pas faite sous vide mais à l'air. Ce dernier aspect rend très difficile la détection des éléments de numéro atomique faible (i.e. avant le soufre dans le tableau périodique des éléments).

La géométrie de détection peut néanmoins être optimisée par une préparation adéquate de la surface de l'échantillon afin de la rendre compatible avec les exigences requises par l'analyse X en général (cet aspect sera abordé plus en détail par la suite). L'utilisation d'un banc d'analyse est aussi recommandable puisque, outre les conditions de sécurité qu'il offre en termes de radioprotection, c'est le dispositif qui permet le mieux de reproduire entre chaque analyse la même configuration géométrique tout en autorisant des tailles d'échantillons importantes. Plus spécifiquement, la détection des éléments de numéro atomique plus faible nécessite la mise en place d'un dispositif permettant d'effectuer les analyses sous hélium pour limiter le phénomène d'absorption. Les constructeurs fournissent ainsi habituellement un « kit hélium ». Seule cette configuration permet de détecter et doser les éléments Al, Si et P (et plus difficilement Mg).

16.3 Le mode opératoire

16.3.1 La préparation des échantillons

Comme évoqué précédemment, l'analyse par pXRF présuppose les mêmes contraintes que l'analyse X en laboratoire (puisque la physique en jeu est la même), tout particulièrement en ce qui concerne les analyses quantitatives. C'est pourquoi la préparation des échantillons, limitée lorsqu'il s'agit d'avoir uniquement une information qualitative rapide et non destructive (en mode « spectromètre tenu à la main »), devient une étape à ne pas négliger dans la configuration « banc d'analyse » plus propice aux études quantitatives. Ces dernières, comme on va le voir par la suite, sont moins évidentes à mettre en pratique pour des objets ne pouvant souffrir ni traitement de surface, ni prélèvement (comme c'est par exemple souvent le cas dans le contexte muséographique). En effet, pour les études quantitatives les surfaces analysées doivent être propres et planes, les matrices doivent être homogènes à l'échelle de quelques millimètres (taille de la zone d'analyse), ce qui demande la plupart du temps un traitement mécanique au préalable. Notons par ailleurs que les échantillons peuvent être soit des poudres, soit massifs. Dans le premier cas, compactées sous forme de pastilles ou conditionnées dans des plots hermétiquement scellés avec un film en Mylar ou en Polypropylène (matières considérées comme étant transparentes aux rayons X), l'échantillon présente une bonne homogénéité. Mais outre le temps de préparation plus long que demandent le broyage et l'empastillage, ces actions sont difficiles à mettre en place dans le cadre d'un travail de terrain. C'est par conséquent l'échantillon de type massif qui se prête davantage aux analyses *in situ*.

L'exemple du traitement des scories (déchets issus des différentes étapes de fabrication du métal) offre un modèle du mode opératoire que l'on peut appliquer à la plupart des matériaux analysés dans le contexte de la fouille archéologique (rappelons ici encore une fois qu'il peut exister des contextes d'études pour lesquels il n'est pas possible d'envisager un tel traitement de type invasif). Dans un premier temps, les scories sont découpées sur place à l'aide d'une disqueuse de manière à obtenir des sections planes (la taille maximale des échantillons dépend du volume de la chambre d'analyse, il est habituellement de l'ordre de quelques dm^3). Les sections obtenues font ensuite l'objet d'un polissage manuel sommaire au papier abrasif SiC (granulométrie 180G) grâce auquel on obtient une surface suffisamment régulière. Enfin, il est recommandé de nettoyer les sections polies à l'éthanol pour éviter les éventuelles pollutions superficielles dues au polissage.

16.3.2 L'étalonnage

L'étalonnage est une étape primordiale dans le cadre de l'évaluation quantitative de la composition chimique des matériaux. Les étalonnages d'usine que proposent les constructeurs concernent des matrices spécifiques que l'on ne peut, dans la plupart des cas, assimiler complètement aux matériaux archéologiques. Les procédures de calcul qu'ils sous-tendent peuvent par conséquent engendrer des erreurs de quantification non négligeables (d'autant que ces erreurs ne sont a priori pas décelables). Un étalonnage pertinent consistera donc à doser des échantillons de référence dont la composition a été déterminée par ailleurs avec des moyens d'analyse élémentaire de laboratoire

(XRF de laboratoire, EDS couplée au microscope électronique à balayage, activation neutronique, spectrométrie de masse...). Les effets de matrice ayant une forte influence sur les dosages (notamment l'absorption des rayons X), ces échantillons de référence doivent être choisis en fonction de la proximité de composition qu'ils présentent avec la matrice des échantillons archéologiques analysés et doivent donc être de même nature (rappelons que le spectromètre doit être paramétré en fonction aussi de la nature des matériaux analysés). Par exemple, les analyses indifférenciées de scories et de minerais nécessiteront l'emploi d'échantillons de références de deux types : scorie et minerai.

La séquence d'analyses des échantillons de référence doit comporter un nombre de mesures suffisant pour obtenir en première approximation des droites de régression affines. Elle doit être menée régulièrement, voire quotidiennement dans le contexte de travail de terrain, car elle permet de déceler et de corriger les variations des conditions de détection qui sont susceptibles d'apparaître au cours d'une campagne et qui ont pour conséquence de fausser les mesures. En effet, un déplacement du banc d'analyse ou du spectromètre, l'instabilité du système d'adjonction de l'hélium (présence de micro-fuites), sont autant de paramètres qui peuvent influer sensiblement sur les dosages. Les droites d'étalonnage générées ainsi quotidiennement permettent de déterminer des coefficients de correction qui pourront être appliqués aux teneurs mesurées pour chaque session d'analyses. Des standards bien choisis, avec des teneurs variables en un élément donné, fournissent à partir d'un nombre restreint d'analyses des droites d'étalonnage dont la qualité peut être évaluée avec le carré du coefficient de corrélation linéaire (R^2) que produit le logiciel ayant tracé l'approximation (on peut considérer que lorsque $R^2 \geq 0{,}8$ la régression modélise le jeu de données de manière satisfaisante). Rappelons que seules des analyses menées sur des matrices de compositions comparables peuvent générer un domaine linéaire et donc une modélisation sous forme de droite.

Le temps d'analyse doit être suffisant pour que la teneur mesurée pour un élément donné soit significative. La statistique de comptage augmente avec le temps de mesure, mais dépend aussi de la teneur en jeu. Ainsi, pour des éléments présents à de faibles teneurs ($\leq$1 %) un temps d'analyse plus important sera nécessaire pour parvenir à une statistique de comptage acceptable. Cette dernière peut être considérée comme telle lorsque l'erreur relative sur la mesure est de l'ordre de 10 % ou en-dessous (habituellement cette valeur est affichée avec la valeur du dosage élémentaire et évolue en cours d'analyse). Notons que les temps de comptage doivent rester raisonnables et ne dépassent que rarement quelques minutes (les détecteurs X miniatures sont conçus pour des temps de comptage ne dépassant pas une dizaine de minutes pour chaque analyse). Si une statistique de comptage convenable ne peut être atteinte, cela signifie que les teneurs en question se situent en-dessous du seuil de détection.

Ces considérations sur le temps nécessaire pour mener à bien une analyse, associées aux modalités qui régissent la préparation des échantillons et l'établissement des droites d'étalonnage, montrent le potentiel que représente la pXRF à produire sur le terrain des jeux de données importants et pertinents. Dans ce contexte, un traitement des données s'appuyant sur des méthodes d'analyse statistique devient envisageable.

16.4 Une illustration de l'utilisation de la pXRF : l'étude des ferriers de Castel-Minier, Ariège (XIV-XVI^{e} siècle ap. J.C.)

Les ferriers du site de Castel-Minier font l'objet depuis plusieurs années d'une approche systématique qui vise, à travers l'étude des variations multi-échelle et diachronique de leurs compositions chimiques, à comprendre l'évolution du système de réduction du minerai de fer sur ce site de production (XIV-XVI^{e} siècle ap. J.C.) [9]. L'utilisation de la pXRF au cours des diverses campagnes de fouilles archéologiques (figure 16.1) s'est révélée très utile pour générer un grand nombre de données de composition. Ces données ont fait l'objet d'un traitement statistique basé sur une méthode descriptive multivariée.



FIGURE 16.1 – Laboratoire de campagne dédié à la pXRF sur le site archéologique de Castel-Minier (Ariège, France). Photo F. Téreygeol.

L'appareil utilisé pour cette étude est un spectromètre NITON XL3t (35kV, 10μA, 350W, faisceau Ø 8mm) auquel sont associés une chambre d'analyse et un système permettant d'agir sous atmosphère d'hélium. Ce spectromètre comporte trois filtres correspondants à différentes gammes d'énergies. Le temps d'acquisition d'un spectre a été fixé en choisissant le temps de comptage dans chaque gamme d'énergie. Il a été ajusté de manière à obtenir le niveau de précision requis pour le dosage de chaque élément ($\leq$10 % d'erreur relative, comme indiqué précédemment). Les ferriers ont été échantillonnés par unité stratigraphique (US). Précisons que cet échantillonnage doit être représentatif de la variabilité morphologique des scories, et suffisamment fourni pour l'approche statistique voulue. L'expérience a montré qu'un prélèvement de l'ordre d'une vingtaine de kg par US est approprié. Dans le cadre de cette étude, les scories de réduction d'abord triées (caractéristiques morphologiques à l'échelle macroscopique) ont été lavées à l'eau. Elles ont ensuite été préparées suivant le protocole décrit précédemment. Les échantillons standards sont issus d'une série de prélèvements effectués préalablement sur le site archéologique et analysés sous forme de poudre en laboratoire à l'aide de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour les éléments mineurs et par EDS-MEB pour les éléments ma-

jeurs. La figure 16.2 montre deux exemples d'étalonnage : pour un élément de masse atomique faible (Si) et pour un élément de masse atomique plus élevée (Mn). On peut noter dans cet exemple que les teneurs mesurées en Si doivent être corrigées avec un facteur particulièrement important (supérieur à 2) ce qui est une conséquence liée principalement à la qualité de l'étanchéité du dispositif d'adjonction d'hélium sur le terrain.

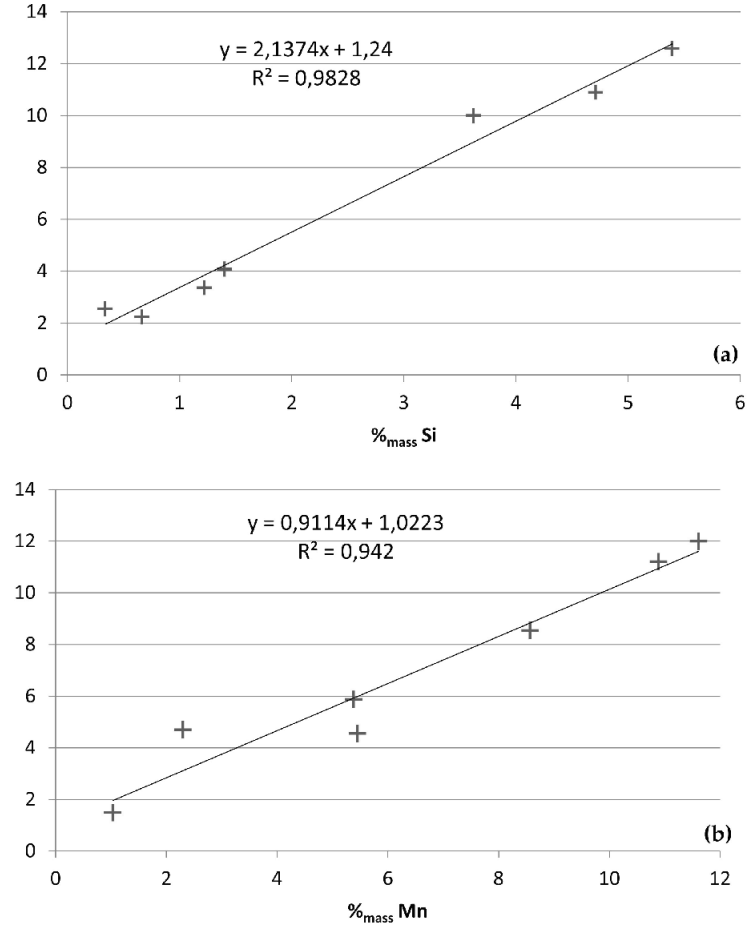


Figure 16.2 – Droites d'étalonnage du Si et du Mn à partir de l'analyse de 7 standards par pXRF sur le terrain (axe des abscisses) et par EDS-MEB en laboratoire (axe des ordonnées). Les analyses sur le terrain ont été menées sous environnement d'hélium.

Après correction des teneurs, les données ont été mises en forme selon le modèle des rapports logarithmiques (appelés Log-ratio) [10] :

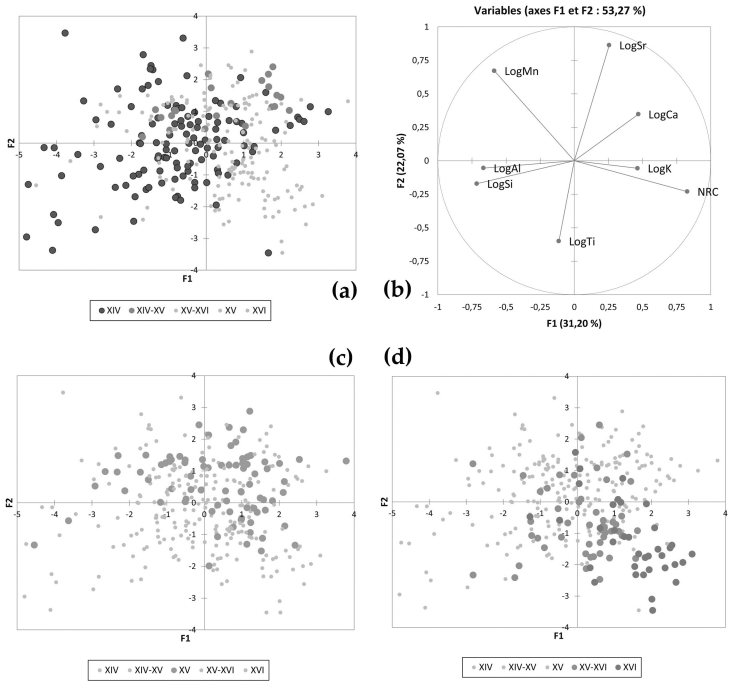


FIGURE 16.3 – ACP appliquée aux analyses des scories de réduction. Les différentes périodes chronologiques sont successivement mises en évidence.

$$X_E = \log([E]) - \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\log([E_k])$$

Où N est le nombre total d'éléments dosés et E_k la teneur en élément k.

Un des objectifs de cette transformation appliquée aux données est de prendre en compte dans le traitement statistique l'influence de toutes les variables indépendamment de l'échelle de leur variation. Pour plus de précisions sur cette mise en forme des données il conviendra de se reporter à l'article de S. Leroy *et al.* dans ce volume (chapitre 5). Notons par ailleurs que dans le cadre du traitement de type multivarié les valeurs nulles sont une source d'erreur non négligeable. Par conséquent les mesures situées sous le seuil de détection ont été remplacées par la valeur minimale observée dans la même US (le nombre d'occurrences est cependant faible) [11]. Les rapports logarithmiques ainsi obtenus ont été traités par la méthode appelée Analyse en Composantes Principales (ACP) via un logiciel de traitement des données qui permet de réaliser des analyses factorielles (il existe de nombreux logiciels statistiques « boîtes à outils » qui effectuent les sorties dans des feuilles de calculs classiques). L'ACP permet de visualiser graphiquement la répartition d'un nombre important d'échantillons (observations) en fonction de leur composition chimique (variables) dans un repère

formé par des axes factoriels. La figure 16.3 présente les résultats issus de 307 mesures de composition de scories réalisées in situ dans quinze niveaux stratigraphiques.

Un premier élément d'interprétation de cette représentation est la mise en évidence d'une variation diachronique de la composition chimique des scories qui se manifeste par un déplacement sensible des points selon l'axe défini par les éléments Mn et K, ainsi que la somme des composés non réduits (NRC) que l'on a choisi de représenter en plus des éléments précités (la somme des NRC pouvant témoigner sous certaines conditions de l'efficacité de la réduction). C'est la variation des teneurs en ces éléments qui contribue le plus à différencier les groupes de scories selon leur datation. Il faudra par la suite se reporter aux valeurs nominales pour quantifier ces variations. L'approche statistique semble en tout cas suggérer que le système de réduction, ou une partie de ce système, a changé au XV^{e} siècle.

16.5 Conclusion

L'exemple précédent témoigne de l'utilité de la technique pXRF notamment parce qu'elle permet d'extraire des tendances en rendant l'accès possible à un grand nombre d'analyses tout en étant assez facile à mettre en œuvre. Dans le cadre d'une approche qualitative elle peut être une étape préliminaire avant de procéder à des analyses nécessitant la mise en place de moyens techniques plus spécifiques pour les études de composition, que ce soit sur site (avec banc d'analyse pour avoir une géométrie convenable et sous atmosphère d'hélium pour le dosage des éléments légers), ou au laboratoire (spectrométrie de masse ou activation neutronique). La pXRF peut aussi générer de l'information de type quantitatif. Mais cela n'est cependant envisageable qu'au prix d'une bonne maîtrise de la géométrie de détection qui, bien que moins précise lorsqu'on la compare à l'instrumentation à demeure au sein d'un laboratoire, doit permettre un niveau acceptable de reproductibilité des conditions d'analyse. Dans ce sens, un point essentiel est l'utilisation de standards ayant des caractéristiques comparables aux échantillons analysés (notamment en termes de composition chimique de la matrice). Il n'est pas étonnant que cette notion de reproductibilité fasse l'objet d'un gros travail méthodologique. Inévitablement abordée lors des communications des résultats, elle représente pour les divers champs disciplinaires fortement intéressés par l'analyse chimique in situ un enjeu dont dépend la pertinence de la technique.

16.6 Bibliographie

[1] S. Phillips, R. Speakman, Initial source evaluation of archaeological obsidian from the Kuril Islands of the Russian Far East using portable XRF. Journal of Archaeological Science. 36, 1256-1263, 2009.

[2] D. Frankel, J.M. Webb, Pottery production and distribution in prehistoric Bronze Age Cyprus. An application of pXRF analysis. Journal of Archaeological Science. 39, 1380-1387, 2012.

[3] R.E. Hughes, A. Högberg, D. Olausson, Sourcing flint from Sweden and Denmark : a pilot study employing non-destructive energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Nordic Archaeological Science. 17, 15-25, 2010.

[4] F. Téreygeol, A. Arles, E. Foy, N. Florsch, M. Llubes, Dosages par fluorescence X portable d'ateliers médiévaux de production des métaux non-ferreux. ArchéoSciences. 34, 243-252, 2010.

[5] N. Forster, P. Grave, N. Vickery, L. Kealhofer, Non-destructive analysis using PXRF : methodology and application to archaeological ceramics. X-Ray Spectrometry. 40, 389-398, 2011.

[6] D. Ogburn, B. Sillar, J.C. Sierra, Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in the Cuzco region of Perou with portable XRF. Journal of Archaeological Science. 40, 1823-1837, 2013.

[7] E. Frahm, Validity of « off-the-shelf » handheld portable XRF for sourcing Near Eastern obsidian chip debris. Journal of Archaeological Science. 40, 1080-1092, 2013.

[8] R.J. Speakman, M.S. Shackley, Silo science and portable XRF in archaeology : a response to Frahm. Journal of Archaeological Science. 40, 1435-1443, 2013.

[9] F. Téreygeol, Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains), rapport intermédiaire, Service Régional de l'Archéologie Midi-Pyrénées, 2009.

[10] S. Leroy, S.X. Cohen, C. Verna, B. Gratuze, F. Téreygeol, P. Fluzin, L. Bertrand, P. Dillmann, The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses. Journal of Archaeological Science. 39, 1080-1093, 2012.

[11] M.F. Charlton, E. Blakelock, M. Martinón-Torres, T. Young, Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate method. Journal of Archaeological Science. 39, 2280-2293, 2012.